(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-305077 (P2002-305077A)

(43)公開日 平成14年10月18日(2002.10.18)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ		テーマコード(参考)
H05B	33/10		H05B	33/10	3 K 0 0 7
	33/14			33/14	Α
	33/22			33/22	D
	•				Z

# 審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 10 頁)

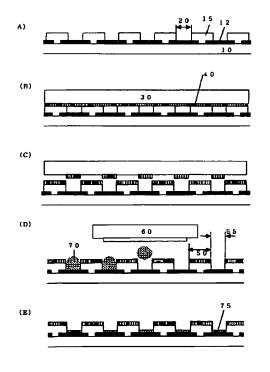
		EG 355/03+31	Manage Manage OE (± 10 g)
(21)出願番号	特顏2001-104614(P2001-104614)	(71)出顧人	
			セイコーエプソン株式会社
(22)出願日	平成13年4月3日(2001.4.3)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
		(72)発明者	瀧口 宏志
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
			ーエプソン株式会社内
		(72)発明者	西川 尚男
		(12,20,11	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
			ーエプソン株式会社内
		(7.4) (D.W. I	
		(74)代理人	
		1	弁理士 上柳 雅替 (外1名)
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

### (57)【要約】

【課題】プラズマ処理を用いることなく、簡便に表面の 撥インク性処理を行う

【解決手段】表面処理剤を吸収または付着させた原板 を、基板に対して密着させることにより、バンクを有す る基板の、バンクの表面の一部に表面処理剤を転写す る。



1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】所定の高さのバンクおよび前記バンクに区切られた被塗布領域が形成された基板に、正孔注入層と発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機EL素子の製造方法であって、前記基板に対して、撥インク処理を施すための表面処理剤を吸収または表面に付着させた原板を接触させることにより、前記表面処理剤の一部を転写し、前記バンクの表面の一部に対して撥インク性を付与する工程と、前記工程により撥インク性を付与されなかった領域に対して正孔注入層と発光層を形成するため材料を含むインク組成物を塗布する工程と、を有することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項2】請求項1記載の有機EL素子の製造方法であって、前記バンクに区切られた被塗布領域が親インク性を有し、接触角が30°以下であることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の有機EL素子の製造方法であって、前記バンクの、バンクを形成する材料のインクに対する接触角が $20^\circ \sim 50^\circ$  であることを特徴とする有機 EL素子の製造方法。

【請求項4】請求項1記載の有機LL素子の製造方法であって、前記撥インク性を付与する工程により、前記バンクの上面の撥インク性が接触角において50°以上であるようにしたことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項5】請求項1記載の有機EL素子の製造方法であって

前記バンクの表面の一部が有機物あるいは無機物の酸化物の層で形成され、バンク表面に転写される前記撥インク処理剤がフッ素系シランカップリング剤であることを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【請求項6】請求項1記載の有機EL素子の製造方法において.

前記インク組成物を塗布する工程が、ディップ法または スピンコート法であることを特徴とする有機 E L 素子の 製造方法。

【請求項7】請求項1記載のインク組成物を塗布する工程が、インクジェット法であることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項8】請求項1から請求項7記載のいずれか1項 40 記載の方法を用いて得られた有機EL素子。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、有機半導体膜を用いたディスプレイ、表示光源などに用いられる電気的発光素子である有機 E L (エレクトロルミネッセンス)素子およびその製造に適した薄膜パターニング基板の形成技術に係わる。

[0002]

【従来の技術】近年液晶ディスプレイに替わる自発発光 50

型ディスプレイとして有機物を用いた発光素子の開発が加速している。有機物を用いた有機EL素子としては、Appl. Phys. Lett. 51 (12)、21 September 1987の913ページから示されているように低分子を蒸着法で成膜する方法と、Appl. Phys. Lett. 71 (1)、7 July 1997の34ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に報告されている。

【0003】カラー化の手段としては低分子系材料の場合、マスク越しに異なる発光材料を所望の画素上に蒸着し形成する方法が行われている。一方、高分子系材料については、微細かつ容易にパターニングができることからインクジェット法を用いたカラー化が注目されている。インクジェット法による有機 EL素子の形成としては以下の公知例が知られている。特開平7-235378、特開平10-12377、特開平10-153967、特開平11-40358、特開平11-54270、特開平11-339957である。

[0004]

20 【発明が解決しようとする課題】塗布により同一基板上 に特性の異なる薄膜をパターン形成しうるインクジェッ ト方式は、基板上で異なる薄膜材料が混合するために、 吐出された液体材料が隣接する画素に流出する等の問題 が生じる。

【0005】このような問題に対して、通常、異なる薄膜領域を仕切る凸状の仕切部材(「バンク」または凸部ともよばれる)を設け、前記仕切部材で囲まれた領域に異なる薄膜となる液体材料を充填する方法が採られている。仕切部材(以下バンクと称する)の表面特性と前記バンクで囲まれた領域の表面特性、具体的には薄膜材料液(以下インクと称する)に対する親和性に差を生じせしめることにより液体材料の充填が制御されている。

【0006】バンクの表面がインクに対し親和性(親水性)を示すと、バンクの高さを超える量の材料を充填した場合に、バンクがあってもインクは容易に隣接するバンクで囲まれた領域に流出してしまう。逆にバンクの表面がインクに対し適度に非親和性(撥インク性)を示すと、バンクの高さを超える量の材料を充填しても材料の表面張力により隣のバンクで囲まれた領域にインクが流れ出すことはない。

【0007】また、バンクの撥インク性が強い場合、バンクの側壁で薄膜材料の液がはじかれるため、成膜後の厚みがバンクで囲まれた領域の中央部で厚く周辺部で薄くなる。これでは、表示素子に画素での色むらが生じる。特に、EL素子においてはショートが生じ易く信頼性の低下につながる。

【0008】バンクの表面に撥インク処理を施して、その側面、より望むべきはバンクの下方の層に親和性(親インク性)を付与した場合には、薄膜材料を提供して成膜後の厚みがバンクで囲まれた領域の周辺で薄くなるこ

とはないが、インクがバンクの側面に引っ張られるた め、薄膜の裾部分、即ち、基板と接する部分で膜厚がよ り大きくなり、素子としての信頼性が向上する。

【0009】バンクの上部の層を構成する物質表面のイ ンクに対する親和性(濡れ性)の改質とは、主に表面自 由エネルギーの制御により行われ、インクが表面自由エ ネルギーの高い液体、例えば、多くの水溶液の場合、表 面自由エネルギーの高い材料に対するインクの濡れ性は 髙くなる。

【0010】現在、前述した機能を備えた、一般的に用 いられているバンク構造は二層のバンク構造(バンク下 層とバンク上層の二層) である。具体的には、無機材料 の上に有機材料を積層したバンク構造が用いられてお り、インクに対して親和性を高める表面処理を無機材料 に施し、一方、上の有機材料に親和性を下げる処理を施 すことによりインクをバンクで囲まれた領域に供給し、 薄膜を形成している。この二層構造は撥インク性および 親インク性を、プラズマ処理により一括で表面に付与で きる利便性から用いられており、以下に説明する。

【0011】有機物質の表面改質に対しては、プラズマ 処理を行うことがよく知られており、例えば、特開昭6 3-308920号公報に記載されているものがある。 この公報に記載された表面改質方法は、フッ素系ガスと 酸素ガスを含む混合ガスプラズマを用いて有機物質表面 を処理し、前記混合ガスの混合比を変えることにより、 前記有機物質の表面自由エネルギーを制御するものであ

【0012】また、バンク下層を構成するガラスやIT O (Indium Tin Oxide) などの無機物表面を親水化する ためにUV照射や酸素プラズマ処理をする方法も良く知 られた手法である。

【0013】しかしながら、同一基板上に有機物或いは 無機物からなる層のパターンを設けて、混合ガスプラズ マ処理により有機物質表面、あるいは有機物で形成され る部材表面に撥インク性を付与する方法では、効率よく 撥インク性を付与することができなかったり、表面の撥 インク性が一過性であり、熱工程を経たり、時間が経過 すると撥インク性が劣化するという問題がある。

【0014】そこで、二層構造のバンクが形成されてい る基板に対し、ほぼ全面に一律に酸素ガスプラズマとフ ッ素系ガスプラズマの連続処理を行う方法が採られ、こ の一連の工程を経ることにより、バンクの下層は親イン ク性の表面特性を持ちながら、バンク上層における有機 材料に安定な撥インク性を持たせることが可能となり、 従来の工程においては二層構造が用いられてきた。

【0015】図7は従来の手法による有機EL素子の製造 に際しての模式断面図である。

【0016】図7(A)参照

従来の有機EL素子の製造方法を説明するに際して、図6 (A) は有機EL素子の透明画素電極間を分離するバンク 50 に、バンク下層 5 およびバンク上層 6 のプラズマ処理に

の下層を形成する工程を示したものである。

【0017】画素電極2を有する、支持体であると同時 に光を取り出す面として機能する透明基板 1 上に、例え ばバンク形成面3が画素電極のIT〇等により形成され ている場合、絶縁膜として一般的なシリコン酸化膜(S iO<sub>2</sub>)やシリコン窒化膜、アモルファスシリコンを材 料として、下層膜5が周知の成膜プロセスとエッチング プロセスを用いて形成される。

【0018】上層形成工程(図7B):次いで、上記下 層膜5の上にポリイミド等の有機材料からなる層を塗布 成膜し、リソグラフィ法を利用してバンク上層6を形成

【0019】表面処理工程(図7D):次に、 基板表 面に対し酸素ガスプラズマとフッ素系ガスプラズマ処理 の連続処理を行って、例えば、ITOやSiOっにより 構成されるバンクに囲まれた領域4と下層膜5および、 有機材料により構成されるバンク上層6の薄膜材料液に 対する親和性を調整し、親和性の程度を、「バンクに囲 まれた領域>=バンク下層表面>バンク上層表面」とい う順番になるように表面処理する。

【0020】薄膜形成工程(図7E, 7F): 次に、 バンク下層5および上層6で囲まれた凹部、つまりバン クで囲まれた領域4とバンク下層5の側面に対して、薄 膜材料液7を充填して薄膜層を形成し、充填に次いで加 熱処理等により溶媒成分を蒸発させて薄膜層8を形成す

【0021】上記の方法では、素子の信頼性を高めるこ とを目的とした場合、上部の電極とのショートを防ぐた めにはバンク上層6をバンク下層5の上にバンク下層よ りも小さなサイズで形成する必要性がある。この理由と して、撥インク性の高いバンク上層6の側壁をバンク下 層5よりも一回り小さくすることにより、液滴がはじか れてむらが生じ、最終的な薄膜層8の周辺部部分が薄く なる可能性を低くするためである。

【0022】このためには、従来のフォトリソグラフィ 一技術を多用する必要性があり、工程数の増加によりコ ストの面でも時間的な面でも無駄が多い。

【0023】また、上記手法ではバンクの表面改質に、 酸素ガスプラズマとフッ素系ガスプラズマの連続処理を 用いており、過度のプラズマ照射は基板表面のダメー ジ、特に電極の表面酸化を招く恐れがある。

【0024】また、プラズマ処理によってバンク上層の 6表面とバンク下層5の表面、およびバンクに囲まれた 領域4の表面のインクに対する親和性の順番を「バンク で囲まれた領域>=バンク下層表面>バンク上層表面」 と調整しているが、バンク下層 5、バンク上層 6の材料 選択に制約が大きい。

【0025】この制約が大きいとは、第1にバンク上層 6とバンク下層5の密着性に関する材料の制約、第2

よる表面自由エネルギー変化に関する材料の制約、第3 にプラズマ処理後の表面自由エネルギー変化の保持力に 関する材料の制約などが挙げられる。

【0026】一方、プラズマ処理を用いない、転写を用いた従来の表面処理技術として、マイクロコンタクトプリンティング( $\mu$ CP)技術を挙げることができ、Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 37、No. 18 1998の550ページから示されている方法や、J. Phys. Lett. B 102、No. 18 1998の3324ページから示されている方法のように、スタンプ(原板)のパターン形状を基板に転写する表面処理技術が報告されている。

【0027】このような方法は、平坦な基板の表面処理を目的としているために、表面処理剤を含むインク組成物のパターンをスタンプの凹凸形状に対応して平坦な基板へ転写する方法であることから、今回我々が発明した凹凸のある基板の表面処理とは異なっている。

【0028】本発明はこのような状況下で、成し遂げられたものである。

【0029】本発明の目的は、従来の手法で保証されていたインクがバンクを超えて流れ出るという事態を防止するためのバンクとしての機能を損なわず、前述した従来の手法にける工程数の増加、プラズマ処理工程を経ることによるダメージの懸念、バンクを形成するための材質に対する制約などの問題を解決し、簡便かつ適切な濡れ性の制御を目的とした基板の表面処理方法、およびこの表面処理方法を利用して平坦且つ均一厚みの色むらなどの無い安定した特性の薄膜を高精度かつ微細に形成する方法、並びにこの薄膜を備えた歩留まりの良い有機半導体素子の製造方法を提供することである。

### [0030]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記(1)~(7)の有機EL素子の製造方法が提供される。

【0031】(1)所定の高さのバンクおよび前記バンクに区切られた被塗布領域が形成された基板に、正孔注入層と発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機 EL素子の製造方法であって、前記基板に対して、撥インク処理を施すための表面処理剤を吸収または表面に付着させた原板を接触させることにより、前記表面処理剤の一部を転写し、前記バンクの表面の一部に対して撥インク性を付与する工程と、前記工程により撥インク性を付与されなかった領域に対して正孔注入層と発光層を形成するため材料を含むインク組成物を塗布する工程と、を有することを特徴とする。

【0032】本発明においては、バンクの表面の一部に 撥インク性を付与するための原板は、表面処理剤を吸収 または表面に付着させており、薄膜パターニング基板の バンク表面の一部に接触することによって原板からバン ク表面の一部に転写される。 【0033】転写された表面処理剤の効果によりバンク表面の撥インク性が高まり、この撥インク性は半永久的に保持される。転写を用いた表面処理はプロセスによるダメージが少なく、基板に対する処理を一括して行うことができるためプラズマ処理が不要となり、そのためにバンクの材質に関する制約も軽減される。また、装置が小型で作業時間も短時間で行うことができる。さらに、表面処理剤を吸収した原板は再利用することができるため、コスト的にも有利である。かかる方法により、簡便な方法で、短時間に、低コストで、プラズマ連続処理による従来の撥インク性処理方法にくらべて、はるかに多種のバンク材料を用いて撥インク性を有する薄膜パターニング基板を形成することができる。つまり、本発明はバンクに撥インク性を付与する処理として適している。

【0034】なお、本発明において表面処理剤を転写するための原板は平坦であっても、バンクの形状に対して合わせてパターン構造を有していてもよい。

【0035】(2)バンクに区切られた被塗布領域が親インク性を有し、接触角が30°以下であることを特徴とする(1)の有機EL素子の製造方法。本発明の当該(2)条件により、平坦且つ均一厚みの色むらなどの無い安定した特性の薄膜層を形成することができる。

【0036】インクが基板に対して供給された場合、インクは流動体であるため親和力の高い領域により高い確率でとどまる。したがって、本発明では被塗布領域はインクに対して親和性が高く、インク液滴が接触角30°以下を示すような条件で材料を設定する。材質の設定は、流動体であるインクに対する親和性はインクが極性の高い流動体であれば、極性の高い表面自由エネルギー30をもつ材質を、インクが極性の低い流動体であれば極性の低い部材で被塗布領域に形成することにより条件設定される。しかしながら、通常画素電極を含むので、極性溶媒を極性の高い被塗布領域に供給する。

【0037】(3) バンクを形成する材料のインクに対する接触角が $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$  であることを特徴とする(1) の有機 EL素子の製造方法。

【0038】本発明当該(3)の条件により、被塗布領域の裾部分、即ち、インクがバンクと接する部分で十分な膜厚が得られるため、EL素子の周辺部におけるショ40 ートを防ぐことによる信頼性の向上につながる。

【0039】条件(2)で前述したように、インクは被 塗布領域に滞在し、その後乾燥することにより薄膜層を 形成するが、EL素子のショートを防ぐために、バンクを 形成する部材はインクをはじきすぎないように、インク に対して 20~50°の接触角を示すような材料に条件 設定する。

【0040】(4)前記撥インク性を付与する工程により、前記バンクの上面の撥インク性が接触角において50°以上であるようにしたことを特徴とする(1)の有機EL素子の製造方法。

(5)

【0041】当該(4)の条件により、異なる発光層が 混合することなく、多色で且つ髙精細の有機EL素子を 容易に得ることができる。

【0042】(5)バンク表面の少なくともバンク上面 に対して撥インク性を付与する工程において、バンクの 少なくとも表面の一部が有機物あるいは無機物の酸化物 の層で形成され、バンク表面に転写される前記撥インク 処理剤がフッ素系のシランカップリング剤であることを 特徴とする(1)の有機EL素子の製造方法。

【0043】当該(5)の方法により、バンク表面の少 なくともバンク上面の一部において所望の撥インク性を もった領域を形成することができる。

【0044】(6)インク組成物を塗布する工程が、デ ィップ法またはスピンコート法であることを特徴とする (1)の有機 E L 素子の製造方法。当該(6)の方法に より、簡便にインクを被塗布領域に対して塗布すること ができる。

【0045】(7)請求項1記載のインク組成物を塗布 する工程が、インクジェット法であることを特徴とする 有機 E L 素子の製造方法。

【0046】当該(7)の方法により、複数の画素を有 する素子を形成する場合に、簡便にインクを被塗布領域 に対して塗布することができる。本発明によれば、上記 の方法により得られた、高性能のEL素子が提供される [0047]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について 詳細に説明する。

【0048】インクジェット方式による有機EL素子の 製造方法とは、素子を構成する正孔注入/輸送材料なら びに発光材料を溶媒に溶解または分散させたインク組成 物を、インクジェットヘッドから吐出させて透明電極基 板上にパターニング塗布し、正孔注入/輸送層ならびに 発光材層をパターン形成する方法である。

【0049】図1 (A) はインクジェット方式による有 機EL素子の製造に用いられる基板の断面図を示したも のである。透明なガラス基板 1 0 あるいは T F T 付きの 基板上に、例えば、ITO等の透明画素電極 1 2 がパタ ーンニングされ、画素を隔てる領域に、例えば、SiO 2からなるバンク15を設けた構造である。バンク15 の形状つまり画素の開口形は、円形、楕円、四角、スト ライプいずれの形状でも構わないが、インク組成物には 表面張力があるため、四角形の角部は丸みを帯びている ほうが好ましい。バンクによって囲まれた領域(以降、 被塗布領域20と称する) に対してインクジェット法に よりEL材料が成膜される。

【0050】図1 (B) と (C) はバンク15表面を撥イ ンク性に処理するための表面処理剤40の転写工程を示 したものである。原板30は基板10を撥インク処理す るために、少なくとも表面の一部に表面処理剤40が塗 布されている。原板30を基板表面に接触させることに 50 合の表面処理剤40は液体または溶媒に溶かした材料を

より、原板30の表面に塗布されていた表面処理剤40 のうちの接触部分のみが、基板の側に転写される。

【0051】原板30の形状は特に限定されるものでは 無く、平面であっても、基板上のバンクの形状に対応し た凹凸をもっていても構わないが、基板 10とのアライ メントをとる必要性が無いことから、プロセスの簡略化 のためには平面であることが好ましい。

【0052】 (表面処理剤)表面処理剤40としては、 例えば、分子の末端官能基が基板構成原子に選択的に化 学的吸着することを特徴とする自己組織化化合物のシラ ンカップリング剤(有機ケイ素化合物)を使用すること ができる。ここで、シランカップリング剤とは、R2nS i X4-n(nは自然数、R2はH、アルキル基等の置換可 能な炭化水素基)で表される化合物であり、Xは-OR 3, -COOH, -OOCR3, -NH3-nR3n, -OCN、ハロゲン等である(R3はアルキル基等の置換可能 な炭化水素基)。

【0053】シランカップリング剤は基板表面における 水酸基に対して化学的に吸着することを特徴とするた め、金属や絶縁体などの幅広い材料の酸化物表面に反応 性を示すため、表面処理剤40として好適に用いること ができる。これらシランカップリング剤の中で、特にR 1やR3がCnF2n+1CmH2m(n、mは自然数)であるよ うなフッ素原子を有する化合物によって修飾された固体 表面の表面自由エネルギーは $20 \, \text{m}$  I /m 2 よりも低く なり、極性を持った材料との親和性が小さくなるため、 好適に用いられる。

【0054】転写された表面処理剤40の膜はバンクの サイズに影響を与えないように、厚みは10nm以下が好 ましく、より好ましくは5mm以下の膜厚である。

【0055】 (原板形成工程) 原板30としては、基板 10との密着性を高めるために弾性体を用いるのが好ま しい。例えば、前述したシランカップリング剤などを表 面処理剤40として用いる場合には、同じくシラン化合 物であるポリジメチルシロキサン (PDMS) 系の弾性体を 挙げることができる。この高分子の構造式はSi (CH2) 3 -0- (Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>0)<sub>n</sub>-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>で表される。nは正 の整数。この材料を用いることによって成型された弾性 体の表面に、表面処理剤40を吸収または付着させるこ 40 とができる。

【0056】例えば、液体材料を反応させ弾性体を成型 する場合の反応は、縮合型あるいは付加型いずれによっ てもよいが、0.5%程度の線収縮率を示す縮合型は高 分子が反応する過程にガスを発生することから、線収縮 率0.1%程度の付加型反応機構による弾性体材料を使 用することが、パターンの精度上より好ましい。

【0057】図1 (B) に示すように、表面処理剤40 を原板30に吸収または付着させる手法としてスピンコ ート、ディッピング法などを用いることができ、その場 9

使用する。

【0058】(表面処理剤の転写)図1(C)に示すように、表面処理剤40を塗布した原板30を基板10に対して接触させることにより、表面処理剤40を転写する。基板表面にバンク15による凹凸が形成されているため、バンク15の上面に対して表面処理剤40が転写される。

【0059】バンク表面の撥インク性を高めるために、転写の工程の後に、表面処理剤40を基板10に対して固定するための工程、具体的には加熱処理や反応性の蒸 10気にさらすなどの処理を用いることも好ましい。例えば、シランカップリング剤の場合、基板を高温に加熱する、あるいは室温で高湿度の環境下にさらすことにより反応が進行する。

【0060】本発明においては、表面修飾剤40により 撥インク処理されたバンクの上面の少なくとも一部(以 下、修飾領域50と呼ぶ)が、それ以外の非修飾領域5 5に比べてインクに対する親和性の程度がより低くなる ように、バンク15および被塗布領域20の基板材料を 組み合わせるか、表面処理を施しておくことが好まし い。このような表面修飾剤40による処理により、イン クの修飾領域50に対する接触角を50°以上とし、ま た、EL素子の色むらやをショート防ぐために、被塗布 領域20のインクに対する接触角を30°以下とするこ とが好ましい。このようにすることにより、薄膜層の厚 さに比べて多量のインクを吐出しても、インクがバンク を乗り越えて溢れでることもなく、所定の領域のみイン クが充填される。また、インクがバンクの側壁に適度に 引っ張られることにより薄膜層の厚みが制御しやすくな ることからバンク材質のインクに対する接触角を20~ 50°とすることが好ましく、これにより薄膜層の色む らやショートを防ぐことができる。

【0061】図1(D)~図2(F)において、インクジェット方式による正孔注入/輸送層75+発光層85の積層構造を形成する工程を示す。

【0062】図1(D) および(E) において、正孔注 入/輸送材料を含むインク組成物70をインクジェット ヘッド60から吐出し、パターン塗布する。塗布後、溶 媒除去および/または熱処理、あるいは窒素ガスなどの フローにより正孔注入/輸送層75を形成する。

【0063】図2(F)および(G)に示すように、続いて発光材料を含むインク組成物80を正孔注入/輸送層上に塗布し、溶媒除去および/または熱処理あるいは窒素ガスなどのフローにより発光層85を形成する。

【0064】図2(H)に示すように、Ca、Mg、A

g、Al、Li等の金属を用い、蒸着法およびスパッタ

法等により陰極 9 0 を形成する。さらに素子の保護を考え、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、液状ガラス等により 封止層 9 5 を形成し、素子が出来上がる。

10

【0065】以下、実施例を参照して本発明を更に、具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0066】(実施例1)図3に本実施例に用いた原板と基板を示す。

【0067】 I T Oの透明電極 112がパターニングされたガラス基板 110上にフォトリソグラフィーにより S i O 2層をエッチングしてバンク 115を形成したものである。バンク径(S i O 2の開口径)は  $28 \mu$  m、高さが  $2 \mu$  mである。バンクの開口は  $44 \mu$  mである。これらの画素が  $70.5 \mu$  mピッチで連続的に配置されている基板である。

【0068】バンクを構成するSi02層は水に対して50~60°の接触角を示す。

【0069】原板130の材料としてはポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いて、付加型の反応機構により硬化する樹脂材料と硬化剤を混合することにより、室温24時間放置によりパターンの無い平坦な原板130を形成した。パターンが無い平坦な原板を形成するための母型は平坦な面をもつものであればなんでも良く、特に限定されない。

【0070】原板130の上に、表面処理剤140としてシランカップリング剤のオクタデシルトリクロロシラン(OTS)の溶液を塗布した。OTSは水と反応するため、ヘキサン溶媒に希釈し10mMの溶媒とし、スピナ30 ーにより3000rpm30秒の回転により原板130に表面処理剤140を塗布した。

【0071】表面処理剤を塗布したPDMSの原板をガラス基板に密着させることによりガラス基板上のバンク上面に対してのみ表面処理剤であるOTSの薄膜が形成された。転写されたOTSにより表面が撥インク性に処理されたバンク表面は水に対し90°以上の高い接触角を示す。

【0072】表面処理剤としてのOTSを基板表面に反応させるために、110℃に加熱したオーブンで10分40 間加熱処理した。

【0073】正孔注入/輸送層用インク組成物として表1に示したものを調製した。

[0074]

【表1】

11 正孔注入/輸送展用インク組成物

12

組成物	材料名	含有量 (wt%)	
77 Sh 1 /66 W4441	パイトロンP	11. 08	
正孔注入/輸送材料	ポリスチレンスルフォン酸	1. 44	
	イソプロピルアルコール	10	
極性溶媒	N-メチルピロリドン	27. 48	
	1、3ージメチルー2ーイミダブリジノン	50	

基板の表面処理後、表Ⅰに示した正孔注入/輸送層用の 10\*を除去し、大気中、200℃(ホットプレート上)、1 インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド (エプソン社製MJ-930C)から15pl吐出しパ ターン塗布。真空中(1 torr)、室温、20分とい う条件で溶媒を除去した。続けて、同じ正孔注入/輸送 層用インク組成物を15pl吐出しパターン塗布した。 真空中(1 t o r r)、室温、20分という条件で溶媒\*

0分の熱処理により正孔注入/輸送を形成した。これに より、膜厚50nmの平坦な正孔注入/輸送層を得た。 【0075】発光層用インク組成物として、表2および

[0076]

表3に示したものを調製した。

【表2】

発光層(緑)インク組成物

組成物 材料名 .		組成量
	化合物1	0.76 g
発光層材料	化合物2	0. 20 g
	化合物3	0.04 g
溶媒	1, 2, 3, 4ーテトラメチルベンゼン	100 ml

[0077]

### 発光層(青)インク組成物

※ ※【表3】

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	1.00 g
溶媒	1, 2, 3, 4ーテトラメチルベンゼン	100 ml

表2に示した1%(wt/vol)濃度の発光層用イン ク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド (エプ ソン社製MJ-930C)から、Nっガスをフローしな がら20 p 1 吐出しパターン製膜した。

【0078】次に、表3に示した1%(wt/vol) **濃度の発光層用インク組成物を、Nゥガスをフローしな** がら $70.5\mu$  m離れた隣の画素に20plパターン塗 布した。これらにより、青色および緑色発光層を得た。 緑色発光層(表2の吐出製膜物)の蛍光スペクトルを図 4に示す。

【0079】陰極として、Caを蒸着で20nm、Al をスパッタで200nmで形成し、最後にエポキシ樹脂 により封止を行った。

【0080】選られた素子は蛍光スペクトルに示した通 り均一な緑色発光を示した。

【0081】(変形例1)本発明に用いられる原板は平 坦であることが望ましいが、バンクの形状によって原板 に凹凸を形成することにより表面処理を行う領域を調整 することが可能である。

凸を設けて、バンクの上面のサイズより小さな領域に対 応する部分を凸部とするように原板を成型することもで きる。この表面処理剤240が塗布された原板230を バンク上面の一部の修飾領域250に整合させて密着さ せることにより、修飾領域250だけを撥インク性に表 面処理することができる。この原板を用いた場合、上面 の周辺部分の撥インク性が高くないのでインクが周辺部 分ではじかれることによって薄膜層の周辺部分が薄くな ることが回避でき、結果として有機EL素子の信頼性が 40 向上する。

【0083】(変形例2)図6に示すように、バンクの 部分を凹部とした形状の凹凸を有する原板330を用意 することによって、バンクの上面とさらに側壁の一部を 含む修飾領域350を撥インク性に表面処理することが できる。前記修飾領域350で囲まれた非修飾領域35 5に対してインクが供給される。このとき、側面の表面 処理される深さは、原板の凹凸の深さによって調節され る。

【0084】このような原板330を用いて表面処理さ 【0082】図5に示すように、原板210の表面に凹 50 れた基板310はバンク側面の途中まで高い撥インク特 性を有しているためインクが画素の外側に流れ出す可能 性が低くなる。

【0085】以上のように、本実施例によれば、表面修 飾剤を塗布した原板を基板の凹凸に対して転写すること により、基板表面のバンクの上面の一部を撥インク性に 処理することができる。これにより、プラズマ処理を行 うことなく、基板の表面の親インク性を保持したまま で、少なくともバンク上面の一部に半永久的な撥インク 性を付与することができる。

【0086】続けてインクジェット法でEL材料を供給 10 60. インクジェットヘッド しEL素子を形成することで、簡便な方法で、短時間 に、低コストで、EL素子を形成することが可能とな る。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に関わる有機 E L 素子の製造工程を示す

【図2】本発明に関わる有機 E L素子の製造工程を示す 図。

【図3】本発明に関わる表面処理工程に用いた基板およ び原板。

【図4】本発明に関わるインクジェット法で製膜された 薄膜の蛍光スペクトル。

【図5】本発明に関わる表面処理工程に用いた基板およ び原板の変形例1。

【図6】本発明に関わる表面処理工程に用いた基板およ び原板の変形例2。

【図7】従来の方法による有機 E L 素子の製造工程を示 す断面図。

# 【符号の説明】

- 1. 透明基板
- 2. 画素電極
- 3. バンク形成面
- 4. バンクに囲まれた領域
- 5. バンク下層
- 6. バンク上層
- 7. 薄膜材料液

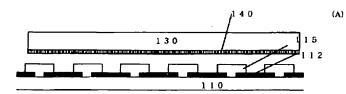
8. 薄膜層

- 10. 基板
- 12. 透明画素電極
- 15. バンク
- 20. 塗布領域
- 30. 原板
- 40. 表面処理剤
- 50. 修飾領域
- 55. 非修飾領域
- - 70. 正孔注入/輸送層を含むインク組成物

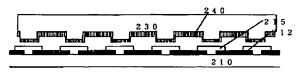
14

- 75. 正孔注入/輸送層
- 80. 発光層を含むインク組成物
- 85. 発光層
- 90. 陰極
- 95. 封止層
- 110. ガラス基板
- 1 1 2. ITO透明電極
- 115. バンク
- 130. 原板
  - 140. 表面処理剤
  - 210. 基板
  - 2 1 2. 透明電極
  - 215. バンク
  - 230. 原板
  - 240. 表面修飾剤
  - 250. 修飾領域
  - 255. 非修飾領域
  - 310. 基板
- 30 312. 透明電極
  - 315. バンク \_
  - 330. 原板
  - 340. 表面修飾剤
  - 350. 修飾領域
  - 355.非修飾領域

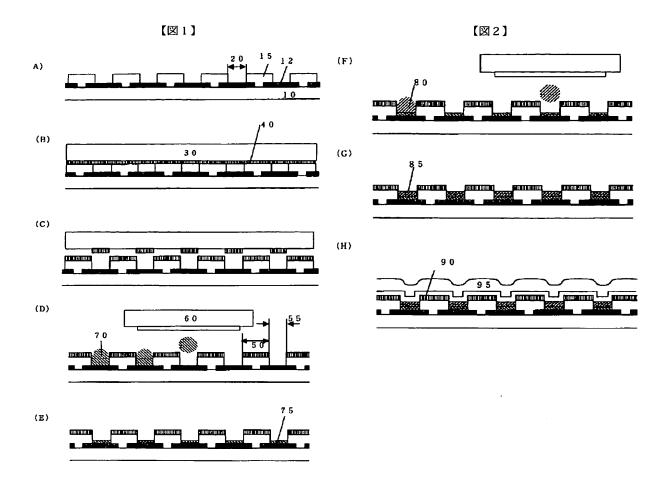
【図3】

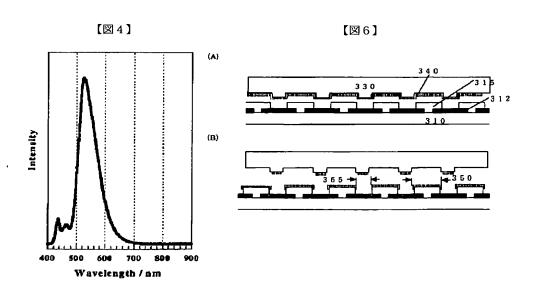


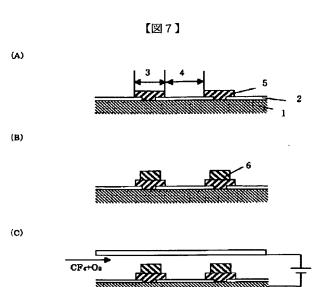
【図5】

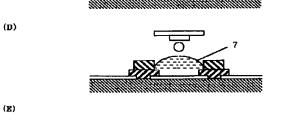


(B)









フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB11 AB18 BA06 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00 FA01

### 1 JP2002-305077A

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

### [Claim(s)]

[Claim 1] Are the manufacture approach of the organic EL device of the structure which pinched the hole injection layer and the luminous layer in an anode plate and cathode, and the substrate with which the coated field divided into a bank and said bank of predetermined height was formed is received at said substrate. By contacting the negative which made the finishing agent for performing ink-repellent treatment adhere to absorption or a front face The process which imprints said a part of finishing agent, and gives ink repellency to a part of front face of said bank, The manufacture approach of the organic EL device characterized by having the process which applies the ink constituent which contains an ingredient in order to form a hole injection layer and a luminous layer to the field to which ink repellency was not given bv said process. [Claim 2] The manufacture approach of the organic EL device which the coated field which is the manufacture approach of an organic EL device according to claim 1, and was divided into said bank has parent ink nature, and is characterized by a contact angle being 30 degrees or less. [Claim 3] The manufacture approach of the organic EL device characterized by being the manufacture approach of an organic EL device according to claim 1, and the contact angle over the ink of the ingredient which forms а bank  $\mathbf{of}$ said bank being 20 degrees [Claim 4] The manufacture approach of the organic EL device characterized by carrying out as [ be / in a contact angle / the ink repellency of the top face of said bank / 50 degrees or more ] according to the process which is the manufacture approach of an organic EL device according to claim 1, and gives said ink repellency.

[Claim 5] The manufacture approach of the organic EL device characterized by being the manufacture approach of an organic EL device according to claim 1, and said ink-repellent treatment agent by which a part of front face of said bank is formed in the layer of the oxide of the organic substance or an inorganic substance, and it is imprinted by the bank front face being a fluorine system silane coupling agent.

[Claim 6] The manufacture approach of an organic EL device that the process which applies said ink constituent is characterized by being a dip method or a spin coat method in the manufacture approach of an device according to [Claim 7] The manufacture approach of an organic EL device that the process which applies an ink constituent according claim 1 is characterized by being the [Claim 8] The organic EL device obtained from claim 1 using the approach given [according to claim 7]

in any 1 term.

### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation technique of the thin film patterning substrate suitable for the organic electroluminescence (electroluminescence) component which is an electric light emitting device used for the display which used the organic semiconductor film, the display light source, etc., and its manufacture. [0002]

[Description of the Prior Art] Development of the light emitting device using the organic substance as a spontaneous luminescence mold display replaced with a liquid crystal display is accelerating in recent years. As an organic EL device using the organic substance, it is Appl.Phys.Lett.51(12) and 21. September The approach of forming low-molecular with vacuum deposition as shown from 913 pages of 1987, Appl.Phys.Lett.71(1), 7 July The approach of applying a macromolecule as shown from 34 pages of is mainly reported.

[0003] In the case of the low-molecular system ingredient, as a means of colorization, the approach of vapor-depositing and forming a different luminescent material over a mask on a desired pixel is performed. On the other hand, about the giant-molecule system ingredient, since patterning can be done minutely and easily, the colorization using the ink jet method attracts attention. The following well-known examples are known as formation of the organic EL device by the ink jet method. They are JP,7-235378,A, JP,10-12377,A, JP,10-153967,A, JP,11-40358,A, JP,11-54270,A, and JP,11-339957,A. [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since a different thin film material on a substrate is mixed, the problem of flowing into the pixel which the breathed out liquid ingredient adjoins produces the ink jet method which can carry out pattern formation of the thin film from which a property differs on the same

substrate

by

spreading.

[0005] The convex batch member (called "a bank" or heights) into which a different thin film field is usually divided is prepared to such a problem, and the approach filled up with the liquid ingredient used as a thin film which is different to the field surrounded by said batch member is taken. Restoration of a liquid ingredient is controlled by producing and cheating out of a difference to the surface characteristic of a batch member (a bank is called below), the surface characteristic of the field surrounded on said bank, and compatibility [ specifically as opposed to thin film material liquid (ink is called below) ]. [0006] When the front face of a bank showed compatibility (hydrophilic property) to ink and it is filled up with the ingredient of the amount exceeding the height of a bank, even if there is a bank, ink will flow into the field surrounded on the bank which adjoins easily. Conversely, if the front face of a bank shows non-compatibility (ink repellency) moderately to ink, even if filled up with the ingredient of the amount exceeding the height of a bank, ink will not flow into the field surrounded by the surface tension of an ingredient on the next bank. [0007] Moreover, since the liquid of a thin film material is crawled by the side attachment wall of a bank

when the ink repellency of a bank is strong, the thickness after membrane formation becomes it is thick

and thin in the center section of the field surrounded on the bank at a periphery. Now, the irregular color in a pixel arises in a display device. It leads to the fall of dependability that it is especially easy to produce short-circuit EL in an [0008] the front face of a bank " ink-repellent treatment " giving " the side face " more " it should wish, when compatibility (parent ink nature) is given to the layer of the lower part of a bank Although it does not become thin around the field where the thin film material was offered and the thickness after membrane formation was surrounded on the bank, since ink is pulled by the side face of a bank, thickness becomes larger by a part for the hem part of a thin film, i.e., the part which touches a substrate. the dependability as a component [0009] With reforming of compatibility (wettability) to the ink on the front face of the matter which constitutes the layer of the upper part of a bank, it is mainly performed by control of surface free energy, and when ink is the high liquid of surface free energy, for example, many water solutions, the wettability of ink to  $_{
m the}$ high ingredient of surface free energy becomes high. [0010] The bank structure equipped with current and the function mentioned above generally used is the bank structure (bilayer of a bank lower layer and the bank upper layer) of a bilayer. By specifically using the bank structure which carried out the laminating of the organic material on the inorganic material, performing surface treatment which raises compatibility to ink to an inorganic material, and on the other hand performing processing which lowers compatibility to the upper organic material, ink is supplied to the field surrounded on the bank, and the thin film is formed. This two-layer structure is used from the convenience which can be given to a front face by package by plasma treatment, and explains ink repellency and parent ink nature below. [0011] There are some which performing plasma treatment is well known to the surface treatment of an organic substance, for example, are indicated by JP,63-308920,A. The surface treatment approach indicated by this official report controls the surface free energy of said organic substance by processing an organic substance front face using the mixed gas plasma containing fluorine system gas and oxygen gas, and changing the ofmixing ratio said mixed gas. [0012] Moreover, in order to carry out hydrophilization of the inorganic substance front faces which constitute a bank lower layer, such as glass and ITO (Indium Tin Oxide), it is the technique by which how to carry out UV irradiation and oxygen plasma treatment was also learned well. [0013] However, the pattern of the layer which consists of the organic substance or an inorganic substance is prepared on the same substrate, and by the approach of giving ink repellency to the member front face formed with an organic substance front face or the organic substance of mixed gas plasma treatment, when surface ink repellency is transient, it passes like a heat process or time amount passes [ \*\*\*\* / that ink repellency cannot be given efficiently ], there is a problem that ink repellency deteriorates.

[0014] Then, while the lower layer of a bank has the surface characteristic of parent ink nature by taking the method of performing consecutive processing of the oxygen gas plasma and the fluorine system gas plasma almost uniformly for the whole surface to the substrate with which the bank of the two-layer structure is formed, and passing through this process of a series of, it became possible to give stable ink repellency to the organic material in the bank upper layer, and the two-layer structure has been used in the conventional process.

[0015] Drawing 7 is a type section Fig. for manufacture of the organic EL device by the conventional

technique.

[0016] Facing explaining the manufacture approach of the organic EL device of the drawing 7 (A) referring to former, drawing 6 (A) shows the process which forms the lower layer of the bank which separates transparence pixel inter-electrode of an organic [0017] While it is the base material which has the pixel electrode 2, when the bank forming face 3 is formed of ITO of a pixel electrode etc., the lower layer film 5 is formed on the transparence substrate 1 which functions as a field which takes out light using a well-known membrane formation process and a well known etching process by being made from general silicon oxide (SiO2) and the general silicon nitride insulator an layer, and an amorphous [0018] The upper formation process (drawing 7 B): Subsequently to the above mentioned lower layer film 5 top carry out spreading membrane formation of the layer which consists of organic materials, such polyimide, bank upper layer 6 using the lithography [0019] surface treatment process (drawing 7 D): .. next Consecutive processing of the oxygen gas plasma and fluorine system gas plasma treatment is performed to a substrate front face. For example, it reaches lower layer film 5 with the field 4 surrounded by the bank constituted by ITO and SiO2. The compatibility over the thin film material liquid of the bank upper layer 6 constituted with an organic material is adjusted, and surface treatment of extent of compatibility is carried out so that it may become the sequence of "the field >= bank lower layer surface > bank upper front face surrounded by the bank."

[0020] Film formation process (drawing 7 E, 7F): Next, to the crevice 4 surrounded in the bank lower layer 5 and the upper layer 6, i.e., the field surrounded on the bank, and the side face of the bank lower layer 5, it is filled up with thin film material liquid 7, and a thin film layer is formed, subsequently to restoration, a solvent component is evaporated by heat-treatment etc., and the thin film layer 8 is formed.

[0021] By the above mentioned approach, when it aims at raising the dependability of a component, in order to prevent short circuit with a upside electrode, there is the need of forming the bank upper layer 6 in size smaller than a bank lower layer on the bank lower layer 5. It is for making low possibility that a drop will be crawled, unevenness will arise and the periphery part of the final thin film layer 8 will become thin by making the side attachment wall of the high bank upper layer 6 of ink repellency somewhat smaller than the bank lower layer 5 this [0022] for this reason "being alike "there is the need of using the conventional photolithography technique abundantly, and there is much futility also in respect of being time also in respect of cost by the increment in routing counter. [0023] Moreover, by the above-mentioned technique, consecutive processing of the oxygen gas plasma and the fluorine system gas plasma is used for the surface treatment of a bank, and too much plasma exposure has a possibility of causing the damage on the front face of a substrate, especially scaling of an electrode.

[0024] moreover "plasma treatment" a bank "the upper layer "six" front faces "a bank" a lower layer "five" a front face "and "a bank" surrounding "having had "a field "four "a front face "ink" receiving "compatibility" sequence "" a bank "surrounding "having had "a field "> "= "a bank" a lower layer "a front face " "adjusting "\*\*\*\* "although "ingredient selection of the bank lower layer 5 and the bank upper layer 6 "constraint"

being large

[0025] Constraint of the ingredient about the holding power of constraint of the ingredient about the surface free energy change by the plasma treatment of the bank lower layer 5 and the bank upper layer 6 and the surface free energy change after plasma treatment to the 3rd etc. is mentioned to the 1st constraint of the ingredient concerning the adhesion of the bank upper layer 6 and the bank lower layer 5 this as constraint is large. and the 2nd.[0026] On the other hand, as a conventional surface treatment technique using an imprint in which plasma treatment is not used A micro contact printing (muCP) technique can be mentioned. Angew.Chem., Int.Ed.Engl.37, No.18 The approach shown from 550 pages of 1998, J. Phys.Lett.B 102 No.18 Like the approach shown from 3324 pages of 1998, the surface treatment technique which imprints the pattern configuration of a stamp (negative) to a substrate is reported. [0027] Since such an approach aims at the surface treatment of a flat substrate and it is the approach of imprinting the pattern of the ink constituent containing a finishing agent to a flat substrate corresponding to the shape of toothing of a stamp, it differs from the surface treatment of a substrate with the irregularity which we invented this [0028]This invention finished under is such a situation. [0029] The purpose of this invention does not spoil the function as a bank for the ink guaranteed by the conventional technique to prevent the situation of flowing out across a bank. The increment in the routing counter kicked to the conventional technique mentioned above, concern of the damage by passing through a plasma treatment process, The surface treatment approach of the substrate [ solve problems. such as constraint to the quality of the material for forming a bank, and ] aiming at wettability simple and suitable control, And it is offering the approach of forming with high precision and minutely the thin film of the stable property which does not have the irregular color of flatness and homogeneity thickness etc. using this surface treatment approach, and the manufacture approach of the good organicsemiconductor component of the yield which equipped the list with [0030]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the manufacture approach of the organic EL device of following the **(1)** (7) offered. [0031] (1) Are the manufacture approach of the organic EL device of the structure which pinched the hole injection layer and the luminous layer in an anode plate and cathode, and receive the substrate with which the coated field divided into a bank and said bank of predetermined height was formed at said substrate. By contacting the negative which made the finishing agent for performing ink-repellent treatment adhere to absorption or a front face Said a part of finishing agent is imprinted, and in order to form a hole injection layer and a luminous layer to the field to which ink repellency was not given by the process which gives ink repellency to a part of front face of said bank, and said process, it is characterized by having the process which applies the ink constituent containing an ingredient. [0032] In this invention, the negative for giving ink repellency to a part of front face of a bank is imprinted by a part of bank front face from a negative by making the finishing agent adhere to absorption or a front face, and contacting a part of bank front face of a thin film patterning substrate. [0033] The ink repellency on the front face of a bank increases according to the effectiveness of the imprinted finishing agent, and this ink repellency is held semipermanently. Since it can carry out by the surface preparation using an imprint bundling up processing of as opposed to [ there are few damages by

the process and I a substrate, plasma treatment becomes unnecessary, therefore the constraint about the quality of the material of a bank is also mitigated. Moreover, equipment is small and working hours can also be performed in a short time. Furthermore, since the negative which absorbed the finishing agent is reusable, it is advantageous also in cost. By this approach, the thin film patterning substrate which has ink repellency using various bank ingredients far can be formed compared with the conventional ink repellency art [according to plasma consecutive processing by low cost] according to a short time with a simple approach. That is, this invention is suitable for the bank as processing which gives ink repellency. [0034] In addition, even if the negative for imprinting a finishing agent in this invention is flat, it may be set configuration bank of and may have pattern [0035] (2) The manufacture approach of the organic EL device of (1) which the coated field divided into the bank has parent ink nature, and is characterized by a contact angle being 30 degrees or less. According to the (2) conditions concerned of this invention, the thin film layer of the stable property without the irregular color of flatness and homogeneity thickness etc. can be formed. [0036] When ink is supplied to a substrate, since ink is a fluid, it remains in a high probability by the field where an affinity is high. Therefore, by this invention, to ink, a coated field has high compatibility and sets up an ingredient on conditions as a liquid ink drop indicates 30 degrees or less of contact angles to be. Conditioning of the compatibility over the ink whose setup of the quality of the material is a fluid is carried out by forming in a coated field the quality of the material which has polar high surface free energy if ink is a polar high fluid by the polar low member, if ink is a polar low fluid. However, since a pixel electrode is usually included, a polar solvent is supplied to a polar high coated field. [0037] (3) The manufacture approach of the organic EL device of (1) characterized by the contact angle over the ink of the ingredient which forms a bank being 20 degrees · 50 degrees. [0038] \*\*\*\*\* - since thickness sufficient in the part to which a bank is touched, a part for a hem part, i.e., the ink, of a coated field, is obtained according to the conditions concerned of (3), it leads to improvement in the dependability by preventing the short-circuit in the periphery of an EL element. [0039] As mentioned above on conditions (2), ink forms a thin film layer by staying at a coated field and drying after that, but in order to prevent short-circuit of an EL element, conditioning of the member which forms a bank is carried out to an ingredient as a 20~50-degree contact angle shown to ink so that ink be crawled much. [0040] (4) the process which gives said ink repellency .. the ink repellency of the top face of said bank .. a contact angle - setting - 50 degrees or more - it is - having made - the manufacture approach of the organic  $\mathbf{EL}$ device of (1) characterized by things. [0041] A high definition organic EL device can be easily obtained with multiple color, without mixing a different luminous layer according the to conditions concerned of **(4)**. [0042] (5) The manufacture approach of the organic EL device of (1) characterized by said ink repellent treatment agent of a bank by which surface [a part of] is formed in the layer of the oxide of the organic substance or an inorganic substance, and it is imprinted by the bank front face at least being a silane coupling agent of a fluorine system in the process on the front face of a bank which gives ink repellency to bank top face least. [0043] By the approach concerned of (5), the field on the front face of a bank which had desired ink repellency a part of bank top face least be formed. [0044] (6) The manufacture approach of the organic EL device of (1) that the process which applies an

ink constituent is characterized by being a dip method or a spin coat method. By the approach concerned of (6), ink can be applied to a coated field simple. [0045] (7) The manufacture approach of an organic EL device that the process which applies an ink according to claim 1 is characterized by being the [0046] By the approach concerned of (7), when forming the component which has two or more pixels, ink can be applied to a coated field simple. [0047] which is provided with the EL element of high according performance obtained by the above mentioned approach to this [Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained to a detail. [0048] The manufacture approach of the organic EL device by the ink jet method is the approach of making breathe out the ink constituent which made the solvent dissolve or distribute the hole injection / transportation ingredient, and luminescent material which constitute a component from an ink jet head, it carrying out patterning spreading on a transparent electrode substrate, and carrying out pattern formation of a hole injection / transportation layer, and the luminescence material layer. [0049] Drawing 1 (A) shows the sectional view of the substrate used for manufacture of the organic EL device by the ink jet method. It is the structure which established the bank 15 which consists of SiO2 in the field which pattern NINGU of the transparence pixel electrodes 12, such as ITO, is carried out, and separates a pixel on the transparent glass substrate 10 or a substrate with TFT. the configuration of bank 15, i.e., the opening form of a pixel, "circular, an ellipse, a rectangular head, and a stripe "it is more desirable for the square corner to be roundish since there is surface tension in an ink constituent although which configuration is sufficient. EL ingredient is formed by the ink jet method to the field (the coated field 20 is called henceforth) surrounded by the bank. [0050] Drawing 1 (B) and (C) show the imprint process of the finishing agent 40 for processing bank 15 front face to ink repellency. In order that a negative 30 may carry out ink-repellent treatment of the substrate 10, the finishing agent 40 is applied to surface [a part of] at least. By contacting a negative 30 on a substrate front face, only the contact part of the finishing agents 40 applied to the front face of a negative 30 is imprinted at substrate side. [0051] What is limited is available for it, even if there is especially no configuration of a negative 30, it is a flat surface, and it has the irregularity corresponding to the configuration of the bank on a substrate, but since there is no need of taking alignment with a substrate 10, for simplification of a process, it is desirable that it is [0052] (Finishing agent) As a finishing agent 40, the end functional group of a molecule can use the silane coupling agent (organic silicon compound) of the self-organizing compound characterized by carrying out chemical adsorption alternatively for a substrate configuration atom, for example. Here, a silane coupling agent is a compound expressed with R2nSiX4-n (n is the natural number and hydrocarbon groups with replaceable R2, such as H and an alkyl group), and X is OR3, COOH, -OOCR3, ·NH3·nR3n, ·OCN, a halogen, etc. (hydrocarbon groups with replaceable R3, such as an alkyl group).

[0053] Since a silane coupling agent is characterized by adsorbing chemically to the hydroxyl group in a substrate front face and it shows reactivity to the oxide front face of broad ingredients, such as a metal and an insulator, it can be suitably used as a finishing agent 40. The surface free energy on the front face of a solid-state embellished in these silane coupling agents with the compound which has a fluorine atom [as / especially whose R1 or R3 are CnF2n+1CmH2m (n and m are the natural number)] becomes lower

than 20 mJ/m2, and since compatibility with an ingredient with a polarity becomes small, it is used suitably.

[0054] As the film of the imprinted finishing agent 40 does not affect the size of a bank, 10nm or less of desirable, and it is thickness 5nmorless [0055] (Negative formation process) As a negative 30, in order to raise adhesion with a substrate 10, it is desirable to use an elastic body. For example, when using the silane coupling agent mentioned above as a finishing agent 40, the elastic body of the poly dimethylsiloxane (PDMS) system which is similarly a silane compound can be mentioned. The structure expression of this macromolecule is expressed with Si(CH3)3·O·(Si(CH3) 2O) n·Si (CH3)3. n is a positive integer. A finishing agent 40 can be made to absorb to the front face of the elastic body cast by using [0056] for example, the reaction in the case of making a liquid ingredient react and casting an elastic body a condensation mold or an addition mold it is more desirable than the precision top of a pattern to use the elastic body ingredient by the addition mold reaction mechanism of about 0.1% of coefficient of linear contraction by all, since the condensation mold in which about 0.5% of coefficient of linear contraction is shown although it is good generates gas in the process in which a macromolecule reacts. [0057] As shown in drawing 1 (B), a spin coat, a dipping method, etc. can be used as the technique of making a finishing agent 40 absorb or adhere to a negative 30, and the finishing agent 40 in that case uses the ingredient melted into a liquid solvent. [0058] (Imprint of a finishing agent) As shown in drawing 1 (C), a finishing agent 40 is imprinted by contacting the negative 30 which applied the finishing agent 40 to a substrate 10. Since the irregularity by bank 15 is formed in the substrate front face, a finishing agent 40 is imprinted to the top face of bank 15.

[0059] In order to raise the ink repellency on the front face of a bank, it is also desirable the process for fixing a finishing agent 40 to a substrate 10 after the process of an imprint and to use processing of specifically exposing to heat-treatment or a reactant steam. For example, in the case of a silane coupling agent, a reaction advances by heating or exposing a substrate to an elevated temperature under the environment of high humidity at a room temperature. [0060] In this invention, it is desirable that a part of top face [ at least ] (it is hereafter called the qualification field 50) of the bank as for which ink-repellent treatment was carried out by the surface qualification agent 40 combines the substrate ingredient of bank 15 and the coated field 20, or it performs surface treatment so that extent of the compatibility over ink may become lower compared with the other non-modified field 55. It is desirable to make the contact angle over the qualification field 50 of ink into 50 degrees or more, and to make a contact angle [ as opposed to the ink of the coated field 20 for \*\*\*\*\*\*\* of an EL element ] into 30 degrees or less by processing by such surface qualification agent 40, at a short \*\*\*\* sake. It fills up only a predetermined field with ink, without ink's overcoming a bank and overflowing, even if it breathes out a lot of ink by doing in this way compared with the thickness of a thin film layer. Moreover, since it becomes easy to control the thickness of a thin film layer when ink is moderately pulled by the side attachment wall of a bank, it is desirable to make the contact angle over the ink of the bank quality of the material into 20.50 degrees, and, thereby, it can prevent the irregular color thin film layer, and [0061] In drawing 1 (D) - drawing 2 (F), the process which forms the laminated structure of the hole injection / transportation layer 75+ luminous layer 85 by the ink jet method is shown.

[0062] In <u>drawing 1</u> (D) and (E), the ink constituent 70 containing a hole injection / transportation ingredient is breathed out from the ink jet head 60, and pattern spreading is carried out. A hole injection / transportation layer 75 is formed by flows, such as solvent removal and/or heat treatment, or nitrogen gas,

after spreading.

[0063] As shown in drawing 2 (F) and (G), the ink constituent 80 which contains luminescent material continuously is applied on a hole injection / transportation layer, and a luminous layer 85 is formed by such solvent removal and/or heat flows, as treatment,  $\mathbf{or}$ nitrogen gas. [0064] As shown in drawing 2 (H), cathode 90 is formed by vacuum deposition, a spatter, etc. using metals, such as calcium, Mg, Ag, aluminum, and Li. Furthermore protection of a component is considered, the closure layer 95 is formed with an epoxy resin, acrylic resin, liquefied glass, etc., and a component done.

[0065] Hereafter, although this invention is explained still more concretely with reference to an example, this invention is not restricted to these. [0066] (Example 1) The negative and substrate which were used for drawing 3 at this example are shown.

[0067] On the glass substrate 110 by which patterning was carried out, the transparent electrode 112 of ITO etches SiO two layer with photolithography, and forms bank 115. 28 micrometers and the height of the diameter of a bank (diameter of opening of SiO2) are 2 micrometers. Opening of a bank is 44 micrometers. These pixels are the substrates continuously arranged in 70.5 micrometer pitch. [0068] The SiO two-layer which constitutes a bank shows a 50-60-degree contact angle to water. [0069] The flat negative 130 which does not have a pattern by neglect for room temperature 24 hours was formed by mixing the resin ingredient and curing agent which are hardened according to the reaction mechanism of an addition mold, using poly dimethylsiloxane (PDMS) as an ingredient of a negative 130. If the matrix for forming a flat negative without a pattern has a flat field, anything, it will be good and will not be limited [0070] On the negative 130, the solution of the octadecyl trichlorosilane (OTS) of a silane coupling agent was applied as a finishing agent 140. In order that OTS might react with water, it was diluted to the hexane solvent, considered as the solvent of 10mM(s), and applied the finishing agent 140 to the negative 130 by rotation for 3000rpm 30 seconds by the spinner. [0071] The thin film of OTS which is a finishing agent was formed only to the bank top face on a glass substrate by sticking the negative of PDMS which applied the finishing agent to a glass substrate. The bank front face where the front face was processed by ink repellency by imprinted OTS shows a high contact 90 angle degrees ormore water. [0072] In order to make OTS as a finishing agent react to a substrate front face, it heat-treated for 10 minutes the oven heated 110 at [0073] What was shown in Table 1 as a hole injection / an ink constituent for transportation layers was prepared.

[0074]

[Table

1]

正孔注入/輸送層用インク組成物

組成物	材料名	含有量
MELAX PO		(wt%)
正孔注入/輸送材料	バイトロンP	11. 08
正化注入〉柳迈孙叶	ポリスチレンスルフォン酸	1. 44
	イソプロピルアルコール	10
極性溶媒	N-メチルピロリドン	27. 48
	1、3ージメチルー2ーイミダブリジノン	50

It is 15pl discharge pattern spreading from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment about the ink constituent a hole injection / for transportation layers shown in Table 1 after the surface preparation of a substrate. The solvent was removed on a room temperature and the conditions of 20 minutes among the vacuum (1torr). Continuously, 15pl discharge pattern spreading of same hole injection / ink constituent for transportation layers was carried out. The solvent was removed on a room temperature and the conditions of 20 minutes among the vacuum (1torr), and a hole injection/transportation was formed among atmospheric air by 200 degrees C (on a hot plate), and heat treatment for 10 minutes. This obtained flat hole injection / transportation layer of 50nm of thickness. [0075] As an ink constituent for luminous layers, what was shown in Table 2 and 3 was prepared. [0076]

# [Table 2]

発光層(緑)インク組成物

組成物	材料名 .	組成量
	化合物1	0.76 g
発光層材料	化合物2	0. 20 g
,	化合物3	0.04 g
溶媒	1, 2, 3, 4ーテトラメチルベンゼン	100 ml

### [0077]

[Table 3]

きご ンセ	三人国(マテ)・イン・ク水風・反応・移	9
	<b>米</b> 巨L 反文 495	<b>本才 米</b> 科
	多答 <b>沙色</b> / 雷 / 布才米斗	イヒー合一469 3
	<b>产学·</b> 99年	1, 2, 3, 4ーテトラメラ

20pl discharge pattern film production of the ink constituent for luminous layers of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 2 was carried out from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment, carrying the flow N<sub>2</sub> ofthe gas. [0078] Next, 20pl pattern spreading was carried out at the next pixel left 70.5 micrometers, carrying out the flow of the N2 gas for the ink constituent for luminous layers of 1% (wt/vol) concentration shown in Table 3. Blue and a green luminous layer were obtained by these. The fluorescence spectrum of a green luminous layer (regurgitation film production object of Table 2) is shown in drawing 4. [0079] As cathode, calcium was formed by 20nm, aluminum was formed by 200nm by the spatter by evaporationo, and. finally the epoxy resin performed [0080] The chosen component showed uniform green luminescence as it was shown in the fluorescence spectrum.

[0081] (Modification 1) Although the flat thing of the negative used for this invention is desirable, it is possible by forming irregularity in a negative with the configuration of a bank to adjust the field which performs

surface treatment.

[0082] As shown in drawing 5, irregularity can be prepared in the front face of a negative 210, and a negative can also be cast so that the part corresponding to a field smaller than the size of the top face of a bank may be made into heights. By making some qualification fields 250 on the top face of a bank adjust the negative 230 with which this finishing agent 240 was applied, and sticking it, surface treatment only of the qualification field 250 can be carried out to ink repellency. When this negative is used, since the ink repellency of a circumference part on top is not high, it can avoid that the circumference part of a thin film layer becomes thin by crawling ink in a circumference part, and the dependability of an organic ELdevice improves as a result. [0083] (Modification 2) As shown in drawing 6, surface treatment of the top face of a bank and the qualification field 350 which includes some side attachment walls further can be carried out to ink repellency by preparing the negative 330 which has the irregularity of the configuration which made the part of a bank the crevice. Ink is supplied to the non-modified field 355 surrounded in said qualification field 350. At this time, the depth to which surface treatment of the side face is carried out is adjusted with the of depth the irregularity of negative. [0084] Since the substrate 310 by which surface preparation was carried out using such a negative 330 has the \*\* ink property high to the middle of a bank side face, possibility that ink will flow into the outside of pixel [0085] As mentioned above, according to this example, a part of top face of the bank on the front face of a substrate can be processed to ink repellency by imprinting the negative which applied the surface qualification agent to the irregularity of a substrate. Semipermanent ink repellency can be given at least to a part of bank top face, holding the parent ink nature of the front face of a substrate by this without performing plasma

[0086] Supplying EL ingredient by the ink jet method continuously, and forming an EL element enables it to form an EL element by low cost by the simple approach for a short time.

# **DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the production process of the organic EL device in connection with this invention.

Drawing 2] Drawing showing the production process of the organic EL device in connection with this invention.

Drawing 3 The substrate and negative which were used for the surface treatment process in connection with this invention.

Drawing 4 The fluorescence spectrum of the thin film produced by the ink jet method in connection with this invention.

[Drawing 5] The modification 1 of the substrate used for the surface treatment process in connection

•	·	¥-	7 P				
	with	${f this}$	inventi	ion,	and	а	negative.
٠	[Drawing 6]	The modification	on 2 of the subs	strate used for	the surface	treatment pr	ocess in connection
	with	this	inventi	ion,	and	а	negative.
	[Drawing 7]	The sectional	view showing	the production	n process o	f the organic	EL device by the
	conventional		,				approach.
	[Description			of			Notations]
	1.		Tra	ansparence			Substrate
	2.			Pixel			Electrode
	3.		Bank		Formin	g	Face
	4.	Field		Surrounded		$\mathbf{b}\mathbf{y}$	Bank
	5.		Bank		Lower		Layer
	6.		Bank		$\mathbf{Upper}$		Layer
	7.	Thin		Film	N	<b>A</b> aterial	Liquid
	8.		Thin		$\mathbf{Film}$		Layer
	10.						Substrate
	12.	Γ	ransparence		Pixel		Electrode
	15.						Bank
	20.			Spreading			Field
	30.						Negative
	40.			Finishing			Agent
	50.			Qualification			Field
	55.			Non-modified			Field
	60.		$\mathbf{Ink}$		Jet		Head
	70. Ink	Constituent	Containing	g Hole	Injection	/ Transp	ortation Layer
	<b>75</b> .	Hole	Injection	/	7	$\Gamma$ ransportation	Layer
	80.	Ink	Constituent	Conta	aining	Luminou	as Layer
	85.			Luminous			Layer
	90.						Cathode
	95.			Closure			Layer
	110.			Glass			Substrate
	112.		ITO	T	ransparent		Electrode
	115.						Bank
	130.						Negative
	140.			Finishing			Agent
	210.						Substrate
	212.		Γ	Transparent			Electrode
	215.						Bank
	230.						Negative
	240.		Surface		Qualificat	ion	Agent
	250.			Qualification			Field
	255.			${\bf Non \cdot modified}$			Field
	310.						Substrate

# 13 JP2002-305077A

312.	Tran	sparent	Electrode
315.			Bank
330.			Negative
340.	Surface	Qualification	Agent
350.	Qu	alification	Field
355.	No	n-modified	Field

[Translation done.]